



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103746091 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201310484484. 7

(22) 申请日 2013. 10. 16

(71) 申请人 贵州特力达纳米碳素科技有限公司

地址 550023 贵州省贵阳市高新区金阳科技  
产业园标准厂房三号厂房中四层

申请人 李力

(72) 发明人 高虹 李力

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限

公司 11002

代理人 谷庆红

(51) Int. Cl.

*H01M 4/133* (2010. 01)

*H01M 4/1393* (2010. 01)

*B82Y 30/00* (2011. 01)

*B82Y 40/00* (2011. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种纳米碳电极的制备方法

(57) 摘要

一种纳米碳电极的制备方法, 包括以下步骤:

1) 形成前驱物气体; 2) 称量原料; 3) 将步骤 2) 所得的前体放入 60-70℃ 的真空烘箱中干燥 10 ~ 30 小时后放入气氛保护管式真空炉中, 并置于导电基材上, 然后通入氮气或氩气, 再通入前驱物气体; 4) 将步骤 3) 中获得的产物制得分散粉体, 并用酚醛树脂-P123 高分子共聚物-原硅酸乙酯的溶胶等体积浸渍该分散粉体并经充分缩合; 5) 在步骤 4) 所得产物上沉积薄金属层; 6) 在该薄金属层上沉积电解质。该方法能降低成本, 又提高性能。

1. 一种纳米碳电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将体积比为 1:1:1 的液态高分子量碳氢前驱物  $C_{20}H_{40}$ 、 $C_{20}H_{42}$  和  $C_{22}H_{44}$  在  $500 \sim 1000^\circ\text{C}$  气化以形成前驱物气体;

2) 按以下组分和质量百分比含量称量原料:催化剂 5%~10%、锂盐 5%~10%、铁盐 50%~55%和磷酸盐 30~40%;所述的催化剂为金属 Ni、Y、Zr 和 MgO 的超细粉体,尺寸为  $500 \sim 5000\text{nm}$ ,其重量百分比分别为催化剂总重量的 85%、5%、5%和 10%;所述的锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和磷酸锂的组合,其重量百分比分别为锂盐总重量的 45%、25%、25%和 5%;所述的铁盐为草酸亚铁和磷酸铁,其重量百分比分别为铁盐总重量的 70%和 30%;所述的磷酸盐为磷酸二氢铵和磷酸铵,其重量百分比分别为磷酸盐总重量的 50%和 50%;将上述原料加入分散剂后在球磨机中以  $500 \sim 800\text{r/m}$  的转速球磨  $10 \sim 15\text{h}$ ,制得前体,加入分散剂的重量为上述原料重量的 1%~5%;

3) 将步骤 2) 所得的前体放入  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥  $10 \sim 30$  小时后放入气氛保护管式真空炉中,并置于导电基材上,然后通入氮气或氩气,氮气或氩气流量为  $500 \sim 600\text{sccm}$ ,以  $20 \sim 25^\circ\text{C} / \text{分钟}$  的速度升温至  $150 \sim 200^\circ\text{C}$ ,再通入流量为  $350 \sim 650\text{sccm}$  的步骤 1) 中的前驱物气体,保持压力在  $1.5 \sim 2.0\text{Mpa}$ ;同时关掉氮气或氩气,在  $600 \sim 1000^\circ\text{C}$  温度下恒温  $90 \sim 120\text{min}$  形成纳米碳管所连接的富勒烯葱状物三维结构材料,其长度和直径为  $10 \sim 20\text{nm}$ ,比表面积为  $100\text{--}500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;

4) 将步骤 3) 中获得的产物分散于有机溶剂乙醇中,采用瞬态干燥方法制得分散粉体,并用酚醛树脂-P123 高分子共聚物-原硅酸乙酯的溶胶等体积浸渍该分散粉体并经充分缩合,酚醛树脂重量含量为溶胶总重量的 40~50%,P123 高分子共聚物重量含量为溶胶总重量的 20~30%,原硅酸乙酯重量含量为溶胶总重量的 30~35%;酚醛树脂的热聚在  $100 \sim 105^\circ\text{C}$  下进行 20 小时;然后对上述处理的产物恢复氮气或氩气流量,以  $20 \sim 25^\circ\text{C} / \text{分钟}$  的速度将温度调整到  $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ,恒温  $10 \sim 20\text{h}$ ,保持压力为常压,然后将所得产物在氮气或氩气气氛保护下自然冷却到室温;

5) 使用薄膜金属沉积工艺在步骤 4) 所得产物上沉积薄金属层,其中该薄金属层与该导电基材的表面有良好电接触;

6) 在该薄金属层上沉积电解质,其中该电解质由锂磷氮氧化物 (LiPON)、锂氧磷 (LiOP)、锂磷 (LiP)、锂聚合物电解质、双草酸硼酸锂 (LiBOB)、六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 结合碳酸乙烯酯 ( $C_3H_4O_3$ )、碳酸二甲酯 ( $C_3H_6O_3$ ) 或离子液体所形成。

2. 根据权利要求 1 所述的纳米碳电极的制备方法,其特征在于,步骤 2) 中所述的分散剂为去离子水、无水乙醇或丙酮。

3. 根据权利要求 3 所述的纳米碳电极的制备方法,其特征在于,步骤 3) 中的纳米碳管是单壁纳米碳管或多壁纳米碳管。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的纳米碳电极的制备方法,其特征在于,该碳富勒烯洋葱状物包括  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{72}$ 、 $C_{84}$  或  $C_{112}$  分子和 / 或高深宽比链的球状碳富勒烯洋葱状物。

5. 根据权利要求 4 所述的纳米碳电极的制备方法,其特征在于,可用氧化锡、氧化铜、氧化钇、氧化亚镍、氧化铬、氧化钨或其组合来代替步骤 2) 中的 MgO,其重量百分比为催化剂总重量的 10%。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的纳米碳电极的制备方法,其特征在于,可用氮气、氦气、

CO 或 CO<sub>2</sub> 气体来代替步骤 3) 和 4) 中的氮气或氩气。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的纳米碳电极的制备方法, 其特征在于, 步骤 2) 中的球磨机转速为 600r/m。

8. 根据权利要求 7 所述的纳米碳电极的制备方法, 其特征在于, 步骤 3) 中的氮气或氩气流量为 550sccm, 甲烷气体流量为 500sccm, 保持压力在 1.8Mpa; 所述纳米碳管和碳纤维的长度和直径为 15nm, 比表面积为 300-m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>。

9. 根据权利要求 8 所述的纳米碳电极的制备方法, 其特征在于, 步骤 4) 中的酚醛树脂热聚在 102℃ 下进行 20 小时; 然后对上述处理的产物恢复氮气或氩气流量, 以 20 ~ 25℃ / 分钟的速度将温度调整到 700℃, 恒温 15h, 保持压力为常压。

## 一种纳米碳电极的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合电极领域,涉及一种纳米碳电极的制备方法。

### 背景技术

[0002] 诸如超级电容及锂(Li)离子电池之类的快速充电、大电容能量储存装置被用于越来越多的应用,在这些应用中的每一种中,充电时间及能量储存装置的容量是重要参数。此外,此类能量储存装置的尺寸、重量和/或费用可为重大限制。再者,对高效性能而言,低的内电阻是必须的。电阻越低,能量储存装置在传递电能上所遭遇的限制越少。因此,在本领域中需要更小、更轻且在成本上更有效地制造的更快充电、高电容能量储存装置。本领域中也用于电子储存装置的部件以减少储存装置的内电阻。

[0003] 氢是最洁净的能源,也是一种重要的工业原料,但氢的储存与运输问题限制了氢能的广泛应用。车载氢氧燃料电池能否得到广泛的实际应用,也与这一问题能否得到解决密切相关。研究开发性能优异的储氢材料是解决氢能的储存与运输问题的关键途径之一。

[0004] 钴酸锂作为锂离子电池正极材料在移动电话、摄录像机、笔记本电脑、数码相机、媒体播放器等便携式电子产品领域表现出优异的性能,但是,它在较高温度下容易释放出氧气,带来严重的安全隐患。现在科学界和产业界普遍认为钴酸锂不适合作为电动汽车用高功率、大容量锂离子电池正极材料。同时,由于钴酸锂价格昂贵,多年来铅酸电池都压倒性占据了大部分的市场。因此,寻找低成本、高性能的正极材料是推动锂离子电池广泛应用的需要,尤其是发展电动汽车(EV)、混合动力车(HEV)的关键。可以说,从锂离子电池市场化到现在,科学家就一直在寻找性价比更高的正极材料。磷酸铁锂价格便宜、比容量高、安全性能好,是理想的锂离子电池正极材料,尤其是它较高温度下的稳定性能给高功率、大容量电池提供了安全保障,是动力电池材料的理想选择。但是磷酸铁锂电导率低,在充放电过程中易发生极化现象,大电流高倍率下容量大幅度下降,性能不很理想。磷酸铁锂要想真正实现应用,必须解决目前存在的这些问题。

[0005] 已有专利 CN200410054034.5 公开一种纳米溶胶-凝胶膜电极、其制备方法及应用。但是在实际使用中,这种方法由于膜厚度的改变导致电容不稳定。锂离子电池浆料固含量非常高,粘度大,采用这种方法很难使纳米碳管充分分散。因此,目前使用纳米碳管的方法不能充分发挥它的优点,同时由于纳米碳管团聚严重也不得不加大原料的用量,增加了成本,降低了复合材料的容量。

[0006] 另外,电极材料是决定化学电源性能的关键之一。高性能电极材料的研究开发,一直是化学电源研究领域的核心课题。同时需要对电极材料改性来改善其导电性,从而提高倍率性能,还要保持其高可逆电化学容量和良好的循环稳定性,并且需要成本低廉。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种纳米碳电极的制备方法,能防止电极材料发生团聚现象,既降低成本,又提高性能,并提供高能量密度的能量储存。由该方法制得

的电极吸附氢的过程可以短时间内快速达到平衡；导电性高，内阻小并降低成本，适应工业化生产。

[0008] 本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案是：

[0009] 一种纳米碳电极的制备方法，包括以下步聚：

[0010] 1) 将体积比为 1:1:1 的液态高分子量碳氢前驱物  $C_{20}H_{40}$ 、 $C_{20}H_{42}$  和  $C_{22}H_{44}$  在 500 ~ 1000℃ 气化以形成前驱物气体；

[0011] 2) 按以下组分和质量百分比含量称量原料：催化剂 5% ~ 10%、锂盐 5% ~ 10%、铁盐 50% ~ 55% 和磷酸盐 30 ~ 40%；所述的催化剂为金属 Ni、Y、Zr 和 MgO 的超细粉体，尺寸为 500 ~ 5000nm，其重量百分比分别为催化剂总重量的 85%、5%、5% 和 10%；所述的锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和磷酸锂的组合，其重量百分比分别为锂盐总重量的 45%、25%、25% 和 5%；所述的铁盐为草酸亚铁和磷酸铁，其重量百分比分别为铁盐总重量的 70% 和 30%；所述的磷酸盐为磷酸二氢铵和磷酸铵，其重量百分比分别为磷酸盐总重量的 50% 和 50%；将上述原料加入分散剂后在球磨机中以 500 ~ 800r/m 的转速球磨 10 ~ 15h，制得前体，加入分散剂的重量为上述原料重量的 1% ~ 5%；

[0012] 3) 将步骤 2) 所得的前体放入 60 ~ 70℃ 的真空烘箱中干燥 10 ~ 30 小时后放入气氛保护管式真空炉中，并置于导电基材上，然后通入氮气或氩气，氮气或氩气流量为 500 ~ 600sccm，以 20 ~ 25℃ / 分钟的速度升温至 150 ~ 200℃，再通入流量为 350 ~ 650sccm 的步骤 1) 中的前驱物气体，保持压力在 1.5 ~ 2.0Mpa；同时关掉氮气或氩气，在 600 ~ 1000℃ 温度下恒温 90 ~ 120min 形成纳米碳管所连接的富勒烯葱状物三维结构材料，其长度和直径为 10 ~ 20nm，比表面积为 100-500m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>；

[0013] 4) 将步骤 3) 中获得的产物分散于有机溶剂乙醇中，采用瞬态干燥方法制得分散粉体，并用酚醛树脂 -P123 高分子共聚物 - 原硅酸乙酯的溶胶等体积浸渍该分散粉体并经充分缩合，酚醛树脂重量含量为溶胶总重量的 40 ~ 50%，P123 高分子共聚物重量含量为溶胶总重量的 20 ~ 30%，原硅酸乙酯重量含量为溶胶总重量的 30 ~ 35%；酚醛树脂的热聚在 100 ~ 105℃ 下进行 20 小时；然后对上述处理的产物恢复氮气或氩气流量，以 20 ~ 25℃ / 分钟的速度将温度调整到 600 ~ 800℃，恒温 10 ~ 20h，保持压力为常压，然后将所得产物在氮气或氩气气氛保护下自然冷却到室温；

[0014] 5) 使用薄膜金属沉积工艺在步骤 4) 所得产物上沉积薄金属层，其中该薄金属层与该导电基材的表面有良好电接触；

[0015] 6) 在该薄金属层上沉积电解质，其中该电解质由锂磷氮氧化物 (LiPON)、锂氧磷 (LiOP)、锂磷 (LiP)、锂聚合物电解质、双草酸硼酸锂 (LiBOB)、六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 结合碳酸乙烯酯 (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)、碳酸二甲酯 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) 或离子液体所形成。

[0016] 优选的是，步骤 2) 中所述的分散剂为去离子水、无水乙醇或丙酮。

[0017] 在上述任一方案中优选的是，步骤 3) 中的纳米碳管是单壁纳米碳管或多壁纳米碳管。

[0018] 在上述任一方案中优选的是，该碳富勒烯洋葱状物包括 C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>72</sub>、C<sub>84</sub> 或 C<sub>112</sub> 分子和 / 或高深宽比链的球状碳富勒烯洋葱状物。

[0019] 在上述任一方案中优选的是，可用氧化锡、氧化铜、氧化钒、氧化亚镍、氧化铬、氧化钨或其组合来代替步骤 2) 中的 MgO，其重量百分比为催化剂总重量的 10%。

[0020] 在上述任一方案中优选的是,可用氦气、氩气、CO 或 CO<sub>2</sub> 气体来代替步骤 3) 和 4) 中的氮气或氩气。

[0021] 在上述任一方案中优选的是,步骤 2) 中的球磨机转速为 600r/m。

[0022] 在上述任一方案中优选的是,步骤 3) 中的氮气或氩气流量为 550sccm,甲烷气体流量为 500sccm,保持压力在 1.8Mpa;所述纳米碳管和碳纤维的长度和直径为 15nm,比表面积为 300-m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>。

[0023] 在上述任一方案中优选的是,步骤 4) 中的酚醛树脂热聚在 102℃下进行 20 小时;然后对上述处理的产物恢复氮气或氩气流量,以 20 ~ 25℃ / 分钟的速度将温度调整到 700℃,恒温 15h,保持压力为常压。

[0024] 有益效果:

[0025] 1. 本发明现场生长纳米碳管,防止了团聚,纳米碳管或者碳纤维与磷酸铁锂有效接触,降低了纳米碳管或者碳纤维使用量,既降低了成本,又提高了磷酸铁锂的性能。

[0026] 2. 可以明显提高纳米碳纤维的储氢性能。

[0027] 3. 本发明与现有技术相比,形成具有导电性好的复合电极材料,从而提高高倍率性能,制得的粉体颗粒具有一定数量的纳米通道,增加了电极的有效反应面积和锂离子进出的通道,使电极材料有很高的可逆电化学容量;本发明的产品成本低廉,性能优异,满足电极材料大电流放电的要求,其制备方法简单,满足工业化生产的需求。

[0028] 4. 有自支撑整体结构,无需后续成型;具有利于电解质容储、离子传导和存储的三维层次孔结构;复合材料导电性好、内阻小;复合材料织构调控灵活。

[0029] 5. 提高了离子电导率,又提高了电子电导率。

[0030] 6. 提供高能量密度的能量储存。

## 具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步说明。

[0032] 实施例 1:

[0033] 1) 将体积比为 1:1:1 的液态高分子量碳氢前驱物 C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>、C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> 和 C<sub>22</sub>H<sub>44</sub> 在 500℃气化以形成前驱物气体;

[0034] 2) 按以下组分和质量百分比含量称量原料:催化剂 5g、锂盐 5g、铁盐 50g 和磷酸盐 30g;所述的催化剂为金属 Ni、Y、Zr 和 MgO 的超细粉体,尺寸为 500nm,其重量百分比分别为催化剂总重量的 85%、5%、5%和 10%;所述的锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和磷酸锂的组合,其重量百分比分别为锂盐总重量的 45%、25%、25%和 5%;所述的铁盐为草酸亚铁和磷酸铁,其重量百分比分别为铁盐总重量的 70%和 30%;所述的磷酸盐为磷酸二氢铵和磷酸铵,其重量百分比分别为磷酸盐总重量的 50%和 50%;将上述原料加入分散剂后在球磨机中以 500r/m 的转速球磨 15h,制得前体,加入分散剂的重量为上述原料重量的 1%;

[0035] 3) 将步骤 2) 所得的前体放入 60℃的真空烘箱中干燥 20 小时后放入气氛保护管式真空炉中,并置于导电基材上,然后通入高纯氮气 (N<sub>2</sub> 纯度 ≥ 99.999%),流量为 500sccm,以 25℃ / 分钟的速度升温至 150℃,再通入流量为 350sccm 的步骤 1) 中的前驱物气体,保持压力在 1.5Mpa;同时关掉氮气,在 600℃温度下恒温 120min 成纳米碳管所连接的富勒烯葱状物三维结构材料,其长度和直径为 10 ~ 20nm,比表面积为 100-500m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>;该碳

富勒烯洋葱状物包括  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{72}$ 、 $C_{84}$  或  $C_{112}$  分子和 / 或高深宽比链的球状碳富勒烯洋葱状物 ;

[0036] 4) 将步骤 3) 中获得的产物分散于有机溶剂乙醇中, 采用瞬态干燥方法制得分散粉体, 并用酚醛树脂 -P123 高分子共聚物 - 原硅酸乙酯的溶胶等体积浸渍该分散粉体并经充分缩合, 酚醛树脂重量含量为溶胶总重量的 40%, P123 高分子共聚物重量含量为溶胶总重量的 20%, 原硅酸乙酯重量含量为溶胶总重量的 35%; 酚醛树脂的热聚在  $105^{\circ}\text{C}$  下进行 20 小时; 然后对上述处理的产物恢复氮气或氩气流量, 以  $20^{\circ}\text{C}$  / 分钟的速度将温度调整到  $600^{\circ}\text{C}$ , 恒温 20h, 保持压力为常压, 然后将所得产物在氮气或氩气气氛保护下自然冷却到室温;

[0037] 5) 使用薄膜金属沉积工艺在步骤 4) 所得产物上沉积薄金属层, 其中该薄金属层与该导电基材的表面有良好电接触;

[0038] 6) 在该薄金属层上沉积电解质, 其中该电解质由锂磷氮氧化物 (LiPON)、锂氧磷 (LiOP)、锂磷 (LiP)、锂聚合物电解质、双草酸硼酸锂 (LiBOB)、六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ) 结合碳酸乙烯酯 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ )、碳酸二甲酯 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) 或离子液体所形成。

[0039] 以制备的电极作为正极, 然后以锂片为对电极, 美国 Celgard 2400 为隔膜, 以  $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}[\text{V}(\text{EC}) : \text{V}(\text{DMC}) = 1:1]$  为电解液, 在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成扣式电池。在 Land-BTL10 (蓝电) 全自动电池程控测试仪上进行恒流恒压充放电测试, 放电倍率分别为  $0.5 \sim 3\text{C}$ , 充放电电压范围为  $4.5 \sim 5.5\text{V}$ 。在  $1\text{C}$  倍率下放电容量为  $150\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0040] 在  $20^{\circ}\text{C}$  和  $60\text{atm}$  的压力下测得该方法制得的电极材料的氢吸附能力为  $10\text{min}$  内大于等于  $0.8 (\text{gH}_2/100\text{g})$ 。

[0041] 实施例 2:

[0042] 1) 将体积比为  $1:1:1$  的液态高分子量碳氢前驱物  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  和  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$  在  $500^{\circ}\text{C}$  气化以形成前驱物气体;

[0043] 2) 按以下组分和质量百分比含量称量原料: 催化剂  $5\text{g}$ 、锂盐  $10\text{g}$ 、铁盐  $55\text{g}$  和磷酸盐  $40\text{g}$ ; 所述的催化剂为金属 Ni、Y、Zr 和 MgO 的超细粉体, 尺寸为  $500\text{nm}$ , 其重量百分比分别为催化剂总重量的  $85\%$ 、 $5\%$ 、 $5\%$  和  $10\%$ ; 所述的锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和磷酸锂的组合, 其重量百分比分别为锂盐总重量的  $45\%$ 、 $25\%$ 、 $25\%$  和  $5\%$ ; 所述的铁盐为草酸亚铁和磷酸铁, 其重量百分比分别为铁盐总重量的  $70\%$  和  $30\%$ ; 所述的磷酸盐为磷酸二氢铵和磷酸铵, 其重量百分比分别为磷酸盐总重量的  $50\%$  和  $50\%$ ; 将上述原料加入分散剂后在球磨机中以  $800\text{r}/\text{m}$  的转速球磨  $10\text{h}$ , 制得前体, 加入分散剂的重量为上述原料重量的  $5\%$ ;

[0044] 3) 将步骤 2) 所得的前体放入  $70^{\circ}\text{C}$  的真空烘箱中干燥 20 小时后放入气氛保护管式真空炉中, 并置于导电基材上, 然后通入高纯氮气 ( $\text{N}_2$  纯度  $\geq 99.999\%$ ), 流量为  $600\text{sccm}$ , 以  $20^{\circ}\text{C}$  / 分钟的速度升温至  $200^{\circ}\text{C}$ , 再通入流量为  $650\text{sccm}$  的步骤 1) 中的前驱物气体, 保持压力在  $2\text{Mpa}$ ; 同时关掉氮气, 在  $1000^{\circ}\text{C}$  温度下恒温  $90\text{min}$  成纳米碳管所连接的富勒烯洋葱状物三维结构材料, 其长度和直径为  $10 \sim 20\text{nm}$ , 比表面积为  $100\text{--}500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 该碳富勒烯洋葱状物包括  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{72}$ 、 $C_{84}$  或  $C_{112}$  分子和 / 或高深宽比链的球状碳富勒烯洋葱状物;

[0045] 4) 将步骤 3) 中获得的产物分散于有机溶剂乙醇中, 采用瞬态干燥方法制得分散粉体, 并用酚醛树脂 -P123 高分子共聚物 - 原硅酸乙酯的溶胶等体积浸渍该分散粉体并经

充分缩合,酚醛树脂重量含量为溶胶总重量的 40%,P123 高分子共聚物重量含量为溶胶总重量的 20%,原硅酸乙酯重量含量为溶胶总重量的 35%;酚醛树脂的热聚在 100℃下进行 20 小时;然后对上述处理的产物恢复氮气或氩气流量,以 20℃/分钟的速度将温度调整到 800℃,恒温 10h,保持压力为常压,然后将所得产物在氮气或氩气气氛保护下自然冷却到室温;

[0046] 5) 使用薄膜金属沉积工艺在步骤 4) 所得产物上沉积薄金属层,其中该薄金属层与该导电基材的表面有良好电接触;

[0047] 6) 在该薄金属层上沉积电解质,其中该电解质由锂磷氮氧化物 (LiPON)、锂氧磷 (LiOP)、锂磷 (LiP)、锂聚合物电解质、双草酸硼酸锂 (LiBOB)、六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 结合碳酸乙烯酯 (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)、碳酸二甲酯 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) 或离子液体所形成。

[0048] 以制备的电极作为正极,然后以锂片为对电极,美国 Celgard 2400 为隔膜,以 1.0mol·L<sup>-1</sup>LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC[V(EC):V(DMC) = 1:1] 为电解液,在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成扣式电池。在 Land-BTL10 (蓝电) 全自动电池程控测试仪上进行恒流恒压充放电测试,放电倍率分别为 2.5 ~ 3.3C,充放电电压范围为 5 ~ 6V。在 1C 倍率下放电容量为 165mAh·g<sup>-1</sup>。

[0049] 在 20℃和 60atm 的压力下测得该方法制得的电极材料的氢吸附能力为 10min 内大于等于 0.92 (gH<sub>2</sub>/100g)。

[0050] 实施例 3:

[0051] 1) 将体积比为 1:1:1 的液态高分子量碳氢前驱物 C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>、C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> 和 C<sub>22</sub>H<sub>44</sub> 在 500℃气化以形成前驱物气体;

[0052] 2) 按以下组分和质量百分比含量称量原料:催化剂 10g、锂盐 5g、铁盐 50g 和磷酸盐 35g;所述的催化剂为金属 Ni、Y、Zr 和 MgO 的超细粉体,尺寸为 500nm,其重量百分比分别为催化剂总重量的 85%、5%、5%和 10%;所述的锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和磷酸锂的组合,其重量百分比分别为锂盐总重量的 45%、25%、25%和 5%;所述的铁盐为草酸亚铁和磷酸铁,其重量百分比分别为铁盐总重量的 70%和 30%;所述的磷酸盐为磷酸二氢铵和磷酸铵,其重量百分比分别为磷酸盐总重量的 50%和 50%;将上述原料加入分散剂后在球磨机中以 600r/m 的转速球磨 10h,制得前体,加入分散剂的重量为上述原料重量的 2.5%;

[0053] 3) 将步骤 2) 所得的前体放入 65℃的真空烘箱中干燥 20 小时后放入气氛保护管式真空炉中,并置于导电基材上,然后通入高纯氮气 (N<sub>2</sub> 纯度 ≥ 99.999%),流量为 500sccm,以 22℃/分钟的速度升温至 180℃,再通入流量为 500sccm 的步骤 1) 中的前驱物气体,保持压力在 1.8Mpa;同时关掉氮气,在 800℃温度下恒温 100min 成纳米碳管所连接的富勒烯葱状物三维结构材料,其长度和直径为 10 ~ 20nm,比表面积为 100-500m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>;该碳富勒烯洋葱状物包括 C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>72</sub>、C<sub>84</sub> 或 C<sub>112</sub> 分子和 / 或高深宽比链的球状碳富勒烯洋葱状物;

[0054] 4) 将步骤 3) 中获得的产物分散于有机溶剂乙醇中,采用瞬态干燥方法制得分散粉体,并用酚醛树脂-P123 高分子共聚物-原硅酸乙酯的溶胶等体积浸渍该分散粉体并经充分缩合,酚醛树脂重量含量为溶胶总重量的 50%,P123 高分子共聚物重量含量为溶胶总重量的 30%,原硅酸乙酯重量含量为溶胶总重量的 30%;酚醛树脂的热聚在 102℃下进行 20 小时;然后对上述处理的产物恢复氮气或氩气流量,以 22℃/分钟的速度将温度调整到

700℃, 恒温 15h, 保持压力为常压, 然后将所得产物在氮气或氩气气氛保护下自然冷却到室温;

[0055] 5) 使用薄膜金属沉积工艺在步骤 4) 所得产物上沉积薄金属层, 其中该薄金属层与该导电基材的表面有良好电接触;

[0056] 6) 在该薄金属层上沉积电解质, 其中该电解质由锂磷氮氧化物 (LiPON)、锂氧磷 (LiOP)、锂磷 (LiP)、锂聚合物电解质、双草酸硼酸锂 (LiBOB)、六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 结合碳酸乙烯酯 (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)、碳酸二甲酯 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) 或离子液体所形成。

[0057] 以制备的电极作为正极, 然后以锂片为对电极, 美国 Celgard 2400 为隔膜, 以 1.0mol · L<sup>-1</sup>LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC[V(EC):V(DMC) = 1:1] 为电解液, 在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成扣式电池。在 Land-BTL10 (蓝电) 全自动电池程控测试仪上进行恒流恒压充放电测试, 放电倍率分别为 3 ~ 3.5C, 充放电电压范围为 5.5 ~ 6.5V。在 1C 倍率下放电容量为 170mAh · g<sup>-1</sup>。

[0058] 在 20℃ 和 60atm 的压力下测得该方法制得的电极材料的氢吸附能力为 10min 内大于等于 0.88 (gH<sub>2</sub>/100g)。

[0059] 上述实施例中所提供的催化剂可按照下列步骤制备:

[0060] (1) 溶液的配制

[0061] 将 50ml 含 8.5gNi 的硝酸镍水溶液与 50ml 含 5gY 的硝酸钇水溶液和 50ml 含 8.5gNi 的硝酸钴水溶液混合, 得溶液 A; 将 15g 碳酸氢钠配成 150ml 水溶液, 得溶液 B。

[0062] (2) 沉淀的制备

[0063] 将溶液 B 在 0℃ 以约 8ml/min 的速度滴入以氩气强烈搅拌下的溶液 A 中, 得沉淀, 氩气的充入速度为 100ml/s。

[0064] (3) 催化剂的制备

[0065] 将 (2) 所得沉淀经去离子水洗涤、过滤, 然后加入 10g 的氧化镁粉末, 充分混合均匀, 经 120℃ 干燥 5 小时, 氩气气氛下 400℃ 焙烧 6 小时后制得催化剂。

[0066] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非是对本发明作其它形式的限制, 任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型, 仍属于本发明技术方案的保护范围。